

|||||||
論 文
|||||||

Zr-Ti-Cu-Ni-X 계 합금의 첨가원소에 따른 비정질 형성능

최 철 진

Effect of Alloying Elements on the Glass Forming Ability of Zr-Ti-Cu-Ni-X Alloys

Chul-Jin Choi

Abstract

The glass formation behavior was investigated in the melt spun Zr-Ti-Cu-Ni-X (X=B, P and Si) ribbons. The magnitude of supercooled liquid region of Zr-Ti-Cu-Ni alloy increased with an addition of alloying element. The glass transition temperature and the crystallization temperature increased and the magnitude of supercooled liquid region decreased with increasing the content of alloying elements. The largest supercooled liquid region was observed in the Si containing alloy. This is believed to be due to the dense atom packing with the optimum atomic size ratio of constituent elements.

(Received June 16, 2001)

Keywords : Glass Forming Ability, Zr-Ti-Cu-Ni-X, Alloy, Alloying Elements, Supercooled Liquid Region

1. 서 론

액체상태의 무질서한 원자구조를 갖는 비정질 합금은 결정질 재료에 비해 우수한 특성을 나타내며, 특히 강도, 내식성 및 연자기 특성은 결정질 금속에 비해 매우 우수한 성질을 나타낸다[1]. 하지만 이러한 비정질 합금의 우수한 특성에도 불구하고 그 응용범위가 제한적인 이유는 비정질상을 제조하기 위해 매우 높은 냉각속도가 필요하여 이에 따라 제조되는 형상도 냉각속도를 높이기 위해 리본, 박막 및 분말 형태이기 때문이다. 이러한 상태에서 벌크형의 비정질 합금을 제조하기 위해서는 이를 성형해야 하며, 이 때의 성형열에 의해 결정화되기 때문에 비정질 특유의 특성이 사라지게 된다.

따라서 매우 낮은 냉각속도에서 비정질상이 형성되는 합금을 발견하는 것은 지난 수십년간 재료과학자들의 주된 연구 테마중의 하나였다. 하지만 대부분의 비정질합금에서 비정질단상을 제조하기 위한 냉각속도는

10^4 K/sec 이상이고 따라서 비정질합금의 두께는 리본이나 선재의 경우 0.2 mm 이하, 구형분말의 경우 50 μ m 이하로 제한되며, 예외적으로 Pd 또는 Pt를 주성분으로 하는 합금의 경우 $10^2 \sim 10^3$ K/sec의 냉각속도에서 비정질합금이 제조된다고 알려져 왔다[2].

최근 1990년대 La, Mg, Ti 및 Zr계에서 아크 용해 또는 water quenching의 냉각속도에서 벌크형태의 비정질이 형성되는 합금이 발견됨에 따라, 제조형상과 크기의 제한이 작아졌다. 따라서 비교적 큰 크기의 벌크형의 비정질합금을 제조할 수 있어 비정질합금 실용화의 새로운 전기를 맞이하게 되었다. 이러한 벌크형 비정질 합금은 이미 특수 용도로 실용화되고 있으며, 응용범위의 확대를 위한 연구개발이 전세계적으로 활발히 추진중에 있다[3-6].

본 연구에서는 새로운 Zr계 비정질 합금을 개발하고자, 지금까지 비정질형성능이 가장 우수하다고 알려진 Zr-Ti-Cu-Ni계 비정질 합금에서 첨가원소에 따른 비정질 형성능을 분석하였다.

한국기계연구원 재료기술연구부(Materials Engineering Department, Korea Institute of Machinery & Materials, Changwon 641-010, Korea)

† E-mail : cjchoi@kmail.kimm.re.kr

2. 실험방법

모합금은 순도가 99.9% 이상의 각 원소의 금속괴를 원하는 조성비로 칭량한 후 진공 아크로에서 용해하였다. 용해시의 분위기는 Ar가스를 사용하였으며, 제조한 모합금의 조성은 Zr-16.7at%Ti-17.7at%Cu-8.7at%Ni을 기본조성으로 하여, 첨가원소로 B는 4.7~8.7at%, P 및 Si은 2~4at%로 변화시켰다. 제조된 모합금을 1회 40~60 g씩 멜트 스피닝하여 폭 ~2 mm, 두께 40~50 μm 의 건전한 리본을 얻었다.

제조된 리본의 비정질형성능 및 결정화거동을 검토하기 위해, DSC(Differential Scanning Calorimeter)를 이용하여, 각 합금의 유리전이온도(Glass Transition Temperature) 및 결정화온도(Crystallization Temperature)를 측정하였다. 실험조건은 먼저 두께($43 \pm 1 \mu\text{m}$)가 일정한 리본을 미세하게 잘라 40 mg으로 칭량하여 승온속도를 40 K/min으로 하여 Ar 분위기에서 650°C 까지 승온하였다. 제조된 각 합금리본의 열적 안정성을 검토하기 위해 430°C에서 240분까지 등온열처리하였다. 또한 열처리후의 결정상을 고찰하기 위해 X선 회절실험을 하였다.

3. 실험결과 및 고찰

그림 1은 멜트 스피닝한 Zr-16.7Ti-17.7Cu-8.7Ni-X 합금리본의 X선 회절결과를 나타낸 것이다. 그림에서와 같이 모든 조성에서 40° 부근에서 비정질을 나타내는 브로드한 회절피크가 관찰되며, 첨가원소의 차이에 따라 뚜렷한 변화는 관찰되지 않는다. 제조된 비정질 리본은 180° 굽힘 실험을 하여도 파단이 일어나지 않는 우수한 연성을 나타내었다. 그림 2는 Zr-16.7Ti-17.7Cu-8.7Ni-X 합금리본의 DSC분석결과를 나타낸 것으로, 벌크형 비정질 합금에서 전형적으로 나타나는 특징인, 결정화온도 (T_x , Crystallization Temperature) 이하의 온도범위에서 넓은 구역의 과냉액체구역이 관찰되며, 그 이상의 온도에서 비정질상의 결정화에 따른 두 개의 발열피크가 보인다. 비정질 형성능은 이러한 과냉액체구역의 크기 (ΔT_x , Supercooled Liquid Region), 즉 결정화온도 (T_x , Crystallization Temperature)와 유리질 천이온도 (T_g , Glass Transition Temperature)의 차에 의존한다고 알려져 있다[3]. 본 실험에서는 T_g , T_x , ΔT_x 를 정확하게 계산하기 위해, 컴퓨터에서 DSC

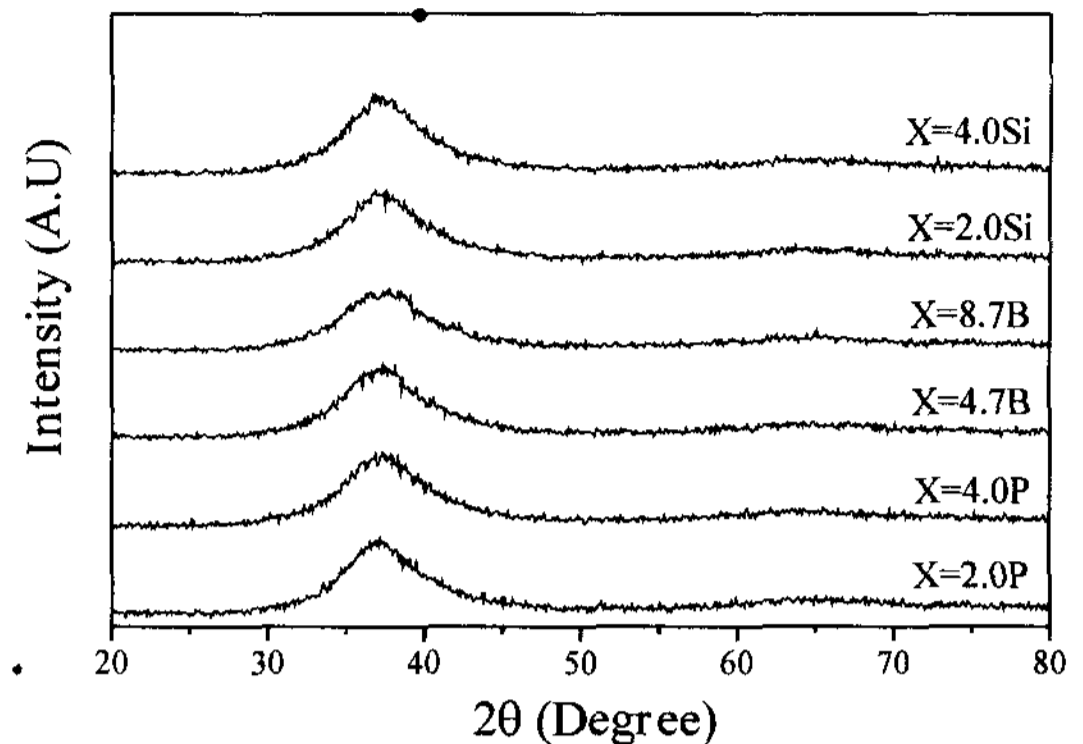


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of melt spun Zr-16.7Ti-17.7Cu-8.7Ni-X (X = B, P and Si) alloy ribbons.

곡선의 변곡점 부위에 접선을 그어 접선의 교차점에서 T_g 및 T_x 를 결정하였다. 이러한 각 합금의 유리질 천이온도(T_g), 결정화온도(T_x), 과냉액체구역($\Delta T_x = T_x - T_g$)을 표 1에 정리하였다. 표 1에서 정리한 바와 같이 기본조성의 Zr-16.7Ti-17.7Cu-8.7Ni 합금은 합금원소를 첨가한 합금에 비해 비정질 천이온도 및 결정화온도가 높은 반면, 과냉액체구역의 크기, ΔT_x 는 상대적으로 매우 낮은 값을 나타내었다. 이는 B, P, Si의 합금원소 첨가에 의해 비정질형성능이 향상되었음을 의미한다. 또한 T_g 및 T_x 의 변화는 첨가원소의 조성이 증가할수록 증가하고, 반면 ΔT_x 는 감소한다. 이것은 첨가원소의 조성이 증가할수록 T_g 의 증가율이 T_x 의 그것보다 큼을 의미한다. 이러한 결과는 $Zr_{65}Al_{7.5}Cu_{2.5}(Co_{1-x-y}Ni_xCu_y)_{25}$ 합금에서 Cu의 조성변화에 따른 T_g 의 조성 의존성이 T_x 의 그것에 반비례한다는 기존의 연구결과와 반대되는 것이다[7]. 이러한 T_x 및 T_g 의 조성 의존성 차이는 구성원자의 크기차이에 기인한 원자충진구조 차이에 기인하는 것으로 생각할 수 있다. 즉, $Zr_{65}Al_{7.5}Cu_{2.5}(Co_{1-x-y}Ni_xCu_y)_{25}$ 합금의 경우, Cu의 원자반경(0.128 nm)은 큰 원자 (Zr: 0.160 nm, Al: 0.143 nm)와 작은 원자 (Ni: 0.125 nm, Co: 0.125 nm)의 중간 값이고, 반면 본 연구에서의 합금에서는 첨가원소의 원자크기 (B: 0.097 nm, P: 0.109 nm, Si: 0.117 nm)는 주 구성원자의 그것 (Zr: 0.160 nm, Ti: 0.147 nm, Cu: 0.128 nm, Ni: 0.125 nm)보다 작다. 따라서 두 합금에서 첨가원소의 조성변화에 따른 구성원자간의 충진 거동이 달라지며, 이에 따라 유리질 천이온도 (T_g) 및 결정화온도 (T_x)의 조성 의존성 차이가 생기는 것으로

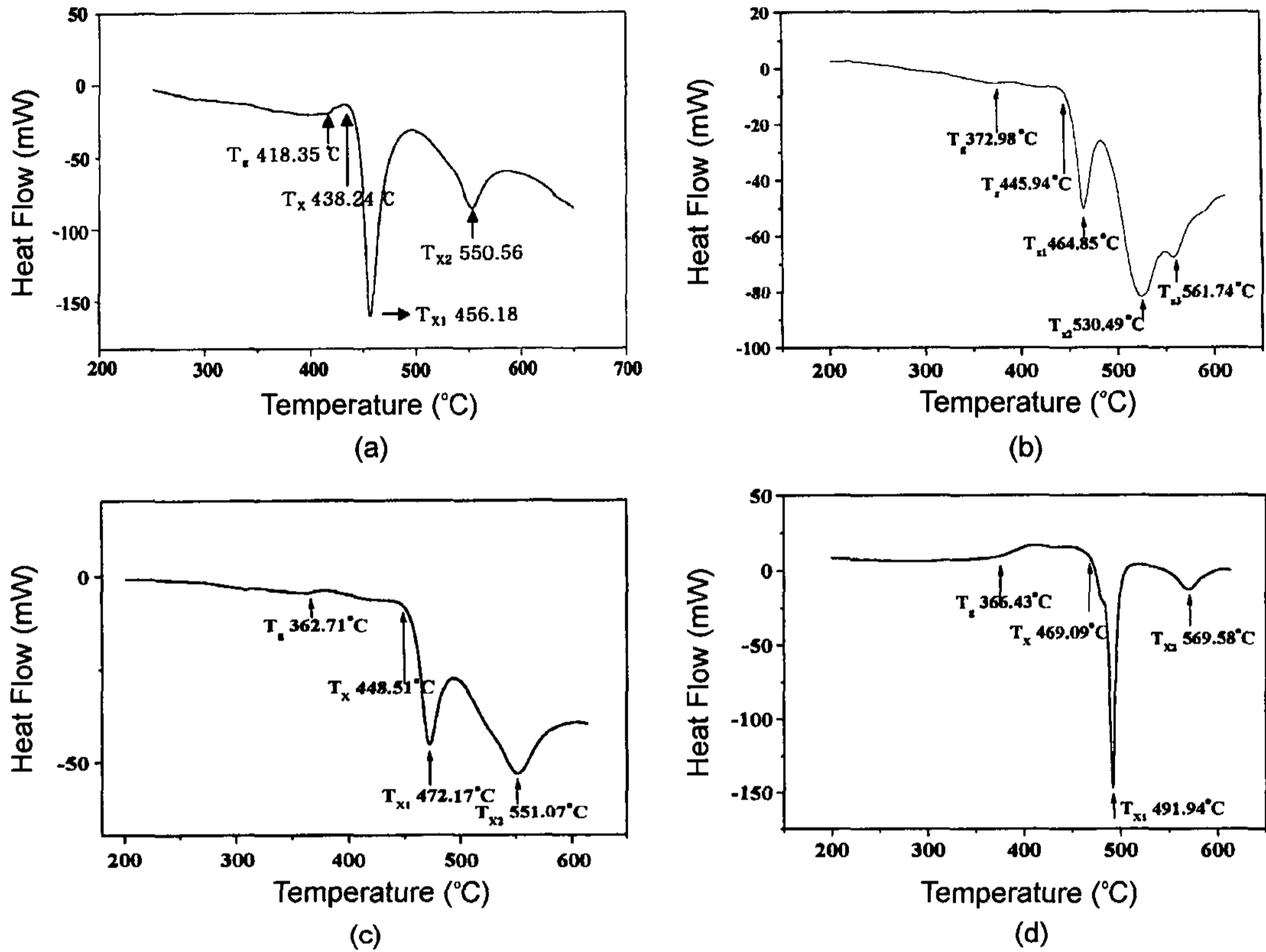


Fig. 2. DSC curves of the melt spun Zr-16.7Ti-17.7Cu-8.7Ni-X alloy ribbons : (a) X = 0; (b) X = 6.7B; (c) X = 3.0P; (d) X = 4.0Si.

풀이할 수 있다. 또한 Zr-Al-Cu-Ni합금에 B, P, Si의 첨가에 따라 원자의 상호작용에 의해 평형상태도의 고상액상의 경계선 (Liquidus)의 변화를 유발시켜 상대적으로 원소 첨가에 의해 냉각속도를 높히게 했을 가능성이 있으나, 이 부분에 대해서는 추후 연구가 필요한 부분이다.

또한 표 1에서 과냉액체구역, ΔT_x 의 크기는 Si, P, B를 첨가한 합금순이며, Si을 첨가한 합금의 ΔT_x 가 119.1~102.6°C로 제일 컸다. 이러한 ΔT_x 의 경향은 첨가원소의 크기비 (Si>P>B)와 일치하며, 구성원자의 충전성과 밀접한 관련이 있음을 알 수 있다.

각 합금의 열적 안정성을 평가하기 위해, 표 1에서 1at% B, 1at% P, 1.5at% Si을 첨가한 각 합금의 결정화온도 바로 아래의 온도 430°C에서 240분까지 열처리한 후의 X선 회절분석결과를 그림 3에 나타내었다. B와 Si을 첨가한 합금에는 240분 열처리한 조건에서는 결정화 피크가 보이는 반면, P를 첨가한 합금에서는 240분까지 열처리하여도 결정화피크가 보이지 않

는 것을 알 수 있다. 일반적으로 비정질합금의 결정화에서 결정화에 대한 저항성은 ΔT_x 의 크기와 비례한다고 알려져 있다[3]. 하지만 본 실험의 경우, P를 첨가한 합금의 경우, ΔT_x 의 크기는 표 1에서와 같이 B와

Table 1. Glass transition temperatures, crystallization temperatures and supercooled liquid region for Zr-10.3Ti-13.7Cu-9.7Ni-X alloys.

Alloy	Tg (°C)	Tx (°C)	ΔT_x (°C)
Zr-10.3Ti-13.7Cu-9.7Ni	413.35	456.18	19.89
Zr-10.3Ti-13.7Cu-9.7Ni-0.5B	290.93	395	94.07
Zr-10.3Ti-13.7Cu-9.7Ni-1B	372.98	445.94	73
Zr-10.3Ti-13.7Cu-9.7Ni-1.5B	409.3	446.62	35
Zr-10.3Ti-13.7Cu-9.7Ni-0.5P	305	412.71	107.71
Zr-10.3Ti-13.7Cu-9.7Ni-1P	362.71	448.51	86
Zr-10.3Ti-13.7Cu-9.7Ni-1.5P	425.35	460.96	35.6
Zr-10.3Ti-13.7Cu-9.7Ni-0.5Si	288.59	407.7	119.11
Zr-10.3Ti-13.7Cu-9.7Ni-1Si	290.26	408.26	118.14
Zr-10.3Ti-13.7Cu-9.7Ni-1.5Si	366.43	469.09	102.6

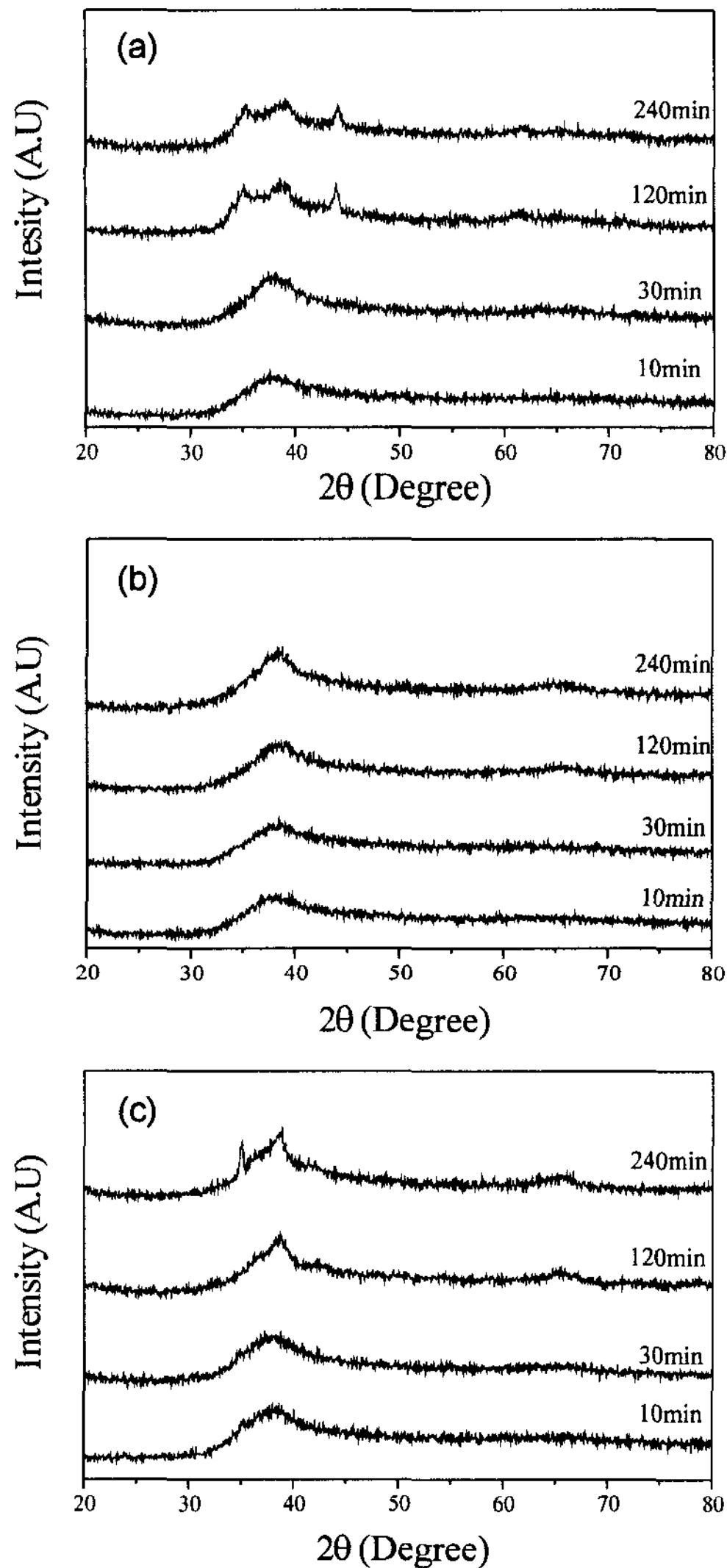


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of melt spun Zr-10.3Ti-13.7Cu-9.7Ni-X alloy ribbons, isothermally annealed at 430°C: (a) X = 1B; (b) X = 1P; (c) X = 1.5Si.

Si을 첨가한 합금의 중간으로, 만약 ΔT_x 의 크기에 따라 결정화에 따른 열적 안정성이 변한다면, Si이 제일

우수할 것으로 생각되나 본 실험의 결과에서는 Si을 첨가한 합금이 결정화가 제일 빨리 진행되었다. 즉 그림 3에서 Si을 첨가한 합금은 120분 정도에서 결정화 피크가 생성되며, B를 첨가한 합금의 경우는 240분에서, P를 첨가한 합금의 경우는 240분에서도 거의 보이지 않는다. 따라서 이는 ΔT_x 의 크기 뿐만 아니라 결정화 속도론 등의 다른 인자가 결정화 과정과 관계 있는 것으로 생각된다.

4. 결 론

Zr-16.7Ti-17.7Cu-8.7Ni-X (X = B, P, Si)합금의 첨가원소에 따른 비정질 형성능 및 열적안정성을 검토한 결과, 4.7~8.7at%의 B, 2~4at%의 P 및 Si을 첨가한 합금에서 비정질상이 형성되었으며, 합금원소의 첨가에 의해 과냉액체구역 (ΔT_x)의 크기가 증가하였다. 첨가원소의 조성이 증가할수록 과냉액체구역은 증가하는 경향을 보였으며, Si을 첨가한 합금이 제일 높았으며 이는 원자크기비에 따른 구성원자의 충전성과 관련이 있었다. 과냉액체구역의 크기와 비정질상의 열적안정성과의 상관관계는 나타나지 않았다.

참고문헌

- [1] T. Masumoto, Jap. Bull. of Jap. Inst. Met., 30(5), 375(1991)
- [2] A. J. Drehman, A. L. Greer and D. Turnbull, Appl. Phys. Lett., 41, 716(1982)
- [3] T. Zhang, A. Inoue and T. Masumoto, Mater. Trans., JIM 36, 391(1995)
- [4] W. L. Johnson and A. Peker, Appl. Phys. Lett., 63, 2342(1993)
- [5] A. Inoue, T. Zhang, N. Nishihara, K. Ohba and T. Masumoto, Mater. Trans. JIM, 34, 1234(1993)
- [6] A. Inoue, Mater. Sci. Forums, 179-181, 691(1995)
- [7] T. Zhang, A. Inoue and T. Masumoto, Mater. Trans. JIM, 32, 1005(1991)